

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-283953

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和62年(1987)12月9日
 C 07 C 87/60 6785-4H
 85/04 6785-4H
 // B 01 J 23/72 7918-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ニトロジフェニルアミン類の製造方法

⑰ 特 願 昭61-128916

⑱ 出 願 昭61(1986)6月2日

⑫ 発 明 者 吉 村 正 克 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式
 会社内
 ⑫ 発 明 者 布 辰 巳 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式
 会社内
 ⑫ 発 明 者 蛭 名 千 年 人 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式
 会社内
 ⑫ 発 明 者 山 田 晃 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式
 会社内
 ⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑱ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 瀬 外1名

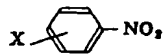
明 細 書

1. 発明の名称

ニトロジフェニルアミン類の製造方法

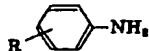
2. 特許請求の範囲

テトラアルキルホスホニウム塩類、炭酸ナト
 リウムおよび銅触媒の存在下に、一般式



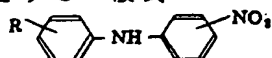
(式中、Xはオルト位またはパラ位に位置し、
 ハロゲン原子を表わす)

で示されるハロゲン化ニトロベンゼンと一般式



(式中、Rは水素原子、メチル基、ニトロ基、
 メトキシ基もしくはエトキシ基を示す)

で示されるアニリン化合物を反応させることを
 特徴とする一般式



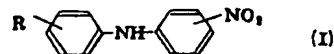
(式中、Rは前記と同じ意味を有する)

で示されるニトロジフェニルアミン類の製造方

法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)



(式中、Rは水素原子、メチル基、ニトロ基、
 メトキシ基もしくはエトキシ基を示す)

で示されるニトロジフェニルアミン類の製造方
 法に関する。

ニトロジフェニルアミン類、特にp-ニトロ
 ジフェニルアミンあるいはp-ニトロ-p-メ
 チルジフェニルアミンは染料ならびに有機ゴム
 用薬品の間体として極めて有用な化合物であ
 る。

上記一般式(I)で示されるニトロジフェニルア
 ミン類の製法に関しては古くから研究が行なわ
 れ、例えば、ハロゲン化ニトロベンゼンとアニ
 リン化合物を中和剤および銅化合物の存在下で
 の反応において反応系にポリエーテルまたは大
 環式エーテルを添加する方法(特開昭54-

特開昭62-283953(2)

126622号公報)、触媒として銅化合物とN-メチルピロリドンとの反応生成物を用いる方法(特開昭58-15866号公報)、または、共触媒として亜鉛化合物を添加する方法(特開昭59-106440号公報)等の種々の方法が知られている。これらはいずれも中和剤として炭酸カリウムを用いた反応であり、原料的に安価な炭酸ナトリウムを使用した場合では極度の反応速度の低下、選択率の低下をもたらす結果となる。

また、中和剤に炭酸ナトリウムを用いる方法として、特開昭58-62140号公報に記載の方法が知られている。この方法は、ハロゲン化ニトロベンゼンとアニリン化合物を炭酸ナトリウムおよび銅化合物の存在下で反応させるにあたり、 $n = 8, 4$ 、又は5の環式1, n-ジアザ化合物を添加させることにより反応を行うものである。

この方法に従えば確かに中和剤として高価な炭酸カリウムから安価な炭酸ナトリウムへの代替の可能性がうかがえる。しかしながら一般的に環式ジアザ化合物は毒性が強く、工業的使用

で示されるアニリン化合物を反応させることを特徴とする前記一般式(I)で示されるニトロジフェニルアミン類の製造方法を提供するものである。

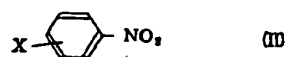
本発明において使用されるホスホニウム塩類は、具体的にはテトラブチルホスホニウムブロミド、トリブチルオクチルホスホニウムブロミド、テトラプロピルホスホニウムブロミド、テトラメチルホスホニウムブロミド、テトラエチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチルオクチルホスホニウムクロリド、テトラプロピルホスホニウムクロリド、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムクロリド等が挙げられる。

また、ハロゲン化ニトロベンゼンとしてはp-クロルニトロベンゼン、o-クロルニトロベンゼン、p-ブロムニトロベンゼン等が例示され、アニリン化合物としてはアニリン、p-トルイジン、p-ニトロアニリン、p-アニシジ

にあたっては取り扱い面で難点がある。

このようなことから本発明者らは、ハロゲン化ニトロベンゼンとアニリン化合物を炭酸ナトリウム、銅化合物の存在下で工業的に有利に反応させるべく鋭意研究を重ねた結果、反応系内にテトラアルキルホスホニウム塩類を添加することで目的が達成できることを知り本発明の完成に至った。

すなわち本発明は、テトラアルキルホスホニウム塩類、炭酸ナトリウムおよび銅触媒の存在下に、一般式(II)



(式中、Xはオルト位またはパラ位に位置し、ハロゲン原子を表わす)

で示されるハロゲン化ニトロベンゼンと一般式(III)



(式中、Rは水素原子、メチル基、ニトロ基、メトキシ基もしくはエトキシ基を示す)

ン、p-フェネチジン等が例示される。

アニリン化合物の使用量は、ハロゲン化ニトロベンゼンに対して通常1.0~10モル倍であり、好ましくは、1.8~8.0モル倍である。

中和剤としては炭酸ナトリウムが用いられる。中和剤の使用量は、ハロゲン化ニトロベンゼンに対して通常0.5~5モル倍であり、好ましくは、0.6~1.5倍である。

銅触媒としては、銅粉、シアニ化銅、塩基性炭酸銅、ヨウ化銅、塩化銅、硫酸銅、酸化銅および水酸化銅等が例示される。

本発明における反応は、テトラアルキルホスホニウム塩類、銅触媒および炭酸ナトリウムの存在下、ハロゲン化ニトロベンゼン化合物とアニリン化合物を加熱攪拌することによって行なわれる。

反応温度は100~250℃、好ましくは120~200℃で行なわれる。

反応時間は1~20時間、好ましくは7~15時間で行なわれる。

テトラアルキルホスホニウム塩類の使用量はハロゲン化ニトロベンゼンに対して0.1～1.0重量%であり、好ましくは1.0～5.0重量%が適当である。

この反応において、反応時に生成する水は減圧下に原料アニリン化合物と共沸させて反応系より留去するか、あるいは常圧下にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系の溶媒と共沸させて反応系より留去し、実質無水の条件下で反応を進めることが好ましい。

反応終了後、得られた反応混合物を戸過または水洗することによって無機塩およびテトラアルキルホスホニウム塩類を除去し、これよりニトロジフェニルアミンのアニリン化合物溶液が得られる。場合によってはこの溶液を水蒸気蒸留または減圧蒸留などによってアニリン化合物を除き、製品を取り出すことも可能である。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。
実施例 1

1 g 反応フラスコに p-クロルニトロベンゼ

実施例 2

テトラエーブチルホスホニウムクロリドに代えて、テトラエーブチルホスホニウムブロミドを用いる以外は実施例 1 と同様に反応、処理し、反応した p-ニトロクロルベンゼンに対して収率 88.7% で p-ニトロジフェニルアミンを得た。

実施例 3

酸化銅に代えて水酸化銅を用いる以外は実施例 1 と同様に反応、処理し、反応した p-ニトロクロルベンゼンに対して収率 86.2% で p-ニトロジフェニルアミンを得た。

比較例 1

テトラアルキルホスホニウム塩を使用しない以外は実施例 1 と同様に反応を行なったが、反応はほとんど進行せず、p-クロルニトロベンゼンを回収した。

比較例 2

テトラアルキルホスホニウム塩の替わりに市販のポリエーテル(PEG-2000)を用いる以外は

ン 2.52 g、アニリン 4.47 g、無水炭酸ナトリウム 1.18 g、酸化銅 5 g およびテトラエーブチルホスホニウムクロリド 1.0 g を仕込み、攪拌 180～190℃ で 750～500 mmHg の減圧下で 10 時間反応させた。

なお、この間反応中に生成した水はアニリンと共に共沸留去させ、アニリンは分液後反応系内に戻した。

反応終了後、得られた反応混合物に水 500 cc を加え、水洗した後油層を戸過して残留触媒を除き、p-ニトロジフェニルアミンのアニリン溶液を得た。このアニリン溶液を単蒸留し、アニリン等の低沸分を留去することにより p-ニトロジフェニルアミン 8.18 g を得た。

このものは、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-ニトロジフェニルアミン 89.9%、p-ニトロクロルベンゼン 3.2% を含有しており、p-ニトロジフェニルアミンの収率は反応した p-ニトロクロルベンゼンに対して 88.9% であった。

実施例 1 と同様に反応、後処理を行なった結果、p-クロルニトロベンゼン転化率 25%、p-ニトロジフェニルアミン収率 17% であった。